

METHOD FOR PREPARING PURPLE MEMBRANE-CONTAINING MEMBRANE**Publication number:** JP62221467**Publication date:** 1987-09-29**Inventor:** SORA TATSUO; MAEDA HIDEATSU; SAKAI
TSUKASA; TSUDA KEISHIRO**Applicant:** AGENCY IND SCIENCE TECHN**Classification:****- international:** **B41M5/26; B41M5/26;** (IPC1-7): B05D1/18**- european:** B41M5/26**Application number:** JP19860063000 19860320**Priority number(s):** JP19860063000 19860320**Report a data error here****Abstract of JP62221467**

PURPOSE: To efficiently form a highly homogenous membrane layer, by treating the surface of a substrate with a coupling agent and forming a purple membrane-containing membrane layer due to the polymerization of acrylamide to the treated surface. **CONSTITUTION:** A purple membrane is the one isolated from Halobacterium halobium being one kind of halophil and contains bacteriorhodopsin being chromoprotein and is dissolved in an aqueous solution containing 5-15wt% of acrylamide to obtain a desired acrylamide solution. A substrate such as a glass substrate, an ITO electrode substrate or a metal plate is treated with a silane coupling agent and acrylamide is polymerized while the acrylamide solution containing the purple membrane is contacted with the surface of the surface treated substrate to form a homogenous membrane layer of a purple membrane-containing acrylamide gel.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-221467

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)9月29日

B 05 D 1/18
B 41 M 5/26

7180-4F
7447-2H

審査請求 有 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 紫膜含有薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭61-63000

⑰ 出 願 昭61(1986)3月20日

⑱ 発 明 者 曾 良 達 生 茨城県筑波郡谷田部町松代4丁目416棟203号
⑱ 発 明 者 前 田 秀 篤 茨城県新治郡桜村吾妻2丁目705棟403号
⑱ 発 明 者 坂 井 士 茨城県新治郡桜村竹園1丁目802棟908号
⑱ 発 明 者 津 田 圭 四 郎 茨城県新治郡桜村吾妻3丁目941棟
⑲ 出 願 人 工 業 技 術 院 長
⑳ 指定代理人 工業技術院 繊維高分子材料研究所長

明 細 書

1. 発明の名称 紫膜含有薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

1 好塩菌より単離した紫膜を含有するアクリルアミド溶液に、あらかじめカップリング剤で表面処理した基板を接触させ、次いでアクリルアミドの重合条件にもたすことにより前記基板表面に紫膜含有ポリアクリルアミドゲル層を形成させることを特徴とする紫膜含有薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は紫膜含有薄膜を製造するための新規な方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、光応答機能を有するバイオ素子として有用な、優れた均質性を有する紫膜含有薄膜の層をガラス、金属などの基板上に効率よく形成させ

る方法に関するものである。

従来の技術

最近、シリコンを利用した電子素子、例えば超LSIなどの微細加工技術に限界が見えはじめ、また素子自体にも物理的な限界が予想されていることから、分子レベルで素子を組み立てようとする分子電子素子の概念が提案され、これに伴って、タンパク質や脂質、神経細胞などの生体物質を見習った新しい素子、いわゆるバイオ素子の研究が積極的に行われるようになった。このバイオ素子は信号の伝達や加工などを分子レベルで行えるため、 10^{-3} μm 以下の大きさの素子が可能といわれている。

ところで、高度好塩菌の1種であるハロバクテリウム・ハロビウム(Halobacterium halobium)から見出された紫膜は色素タンパク質のバクテリオロドプシンを含み、特殊な光応答機能を有するところから、バイオ素子として、例えば光スイッチング素子やメモリー素子などとしての利用が期待されており、現在その利用研究が盛んに行

われている。

この紫膜をデバイス化するために、ガラスのような基板上に、これを薄膜状に積層する必要があるが、これまで、紫膜を含む薄膜層を基板上に形成させる方法としては、例えば(1)紫膜含有懸濁液を用いるキャスト法、(2)電着法、(3)遠心力を利用する方法などが知られている。これらの方法のうち、キャスト法は比較的簡単に行うことができ、また電着法や遠心力を利用する方法は紫膜の配向薄膜が得られる点で有利であるが、いずれの方法も光応答機能を有するバイオ素子として利用する場合、得られる薄膜層の均質性が不十分であるという欠点を有している。

発明が解決しようとする問題点

本発明の目的は、このような従来の方法が有する問題を解決し、光応答機能を有するバイオ素子として有用な優れた均質性を有する紫膜含有薄膜層をガラスなどの基板上に効率よく形成させる方法を提供することにある。

問題点を解決するための手段

帯が、タンパク質との結合によつてオブシシフトを受け、570 nm 近辺にシフトしたものである。したがつて、タンパク質とビタミンAとの相互作用様式を変化させることにより、色変化を生じさせることができる。この相互作用様式を変化させるには、例えばタンパク質の熱変性が有効に用いられる。

本発明方法においては、基板としてガラス基板やITO電極板、 SnO_2 電極板などの透明基板、あるいは金膜板やプラスチック板などが用いられる。また、これらの基板の表面処理に用いられるカップリング剤としては、シラン系、チタネート系、アルミニウム系などのカップリング剤があるが、特にガラス基板についてはこれらの中でシラン系カップリング剤が好適である。このようなシラン系カップリング剤としては、例えばビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、ア-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどが挙げられる。

本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、基板の表面をカップリング剤で処理し、この表面にアクリルアミドの重合反応を利用して、紫膜含有薄膜層を形成させることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明は、好塩菌より単離した紫膜を含有するアクリルアミド溶液に、あらかじめカップリング剤で表面処理した基板を接触させ、次いでアクリルアミドの重合条件にもたすことにより前記基板表面に紫膜含有ポリアクリルアミドゲル層を形成させることを特徴とする紫膜含有薄膜の製造方法を提供するものである。

本発明方法で用いる紫膜は、高度好塩菌の1種であるハロバクテリウム・ハロビウム(*Halobacterium halobium*)から単離されたものであつて、色素タンパク質のバクテリオロドプシンを含有している。このバクテリオロドプシンは色素のビタミンAとタンパク質とが結合したものであり、ビタミンA単独では380 nm 近辺にある吸収

基板表面のカップリング剤による処理は、例えば所望のカップリング剤を溶剤に溶解し、この溶液中に基板を浸せきしたのち、該基板に付着する溶剤を蒸発させ、次いで加熱乾燥することにより行われる。

本発明方法においては、このようにしてカップリング剤で表面処理した基板表面に、紫膜を含有するアクリルアミド溶液を接触させながら、該アクリルアミドを重合させることにより、該基板表面に紫膜含有ポリアクリルアミドゲルの薄膜層を形成させる。この際用いられる前記紫膜を含有するアクリルアミド溶液は、アクリルアミドを、5～15重量%の範囲で含有する水溶液中に紫膜を溶解させることによつて調製することができる。紫膜の濃度については特に制限はなく広範囲に選択可能である。この場合、媒質としては必要に応じて酢酸緩衝液のような緩衝液を用いることもできる。

基板表面に前記紫膜を含有するアクリルアミドモノマー溶液を接触させる方法については特に制

限はないが、例えば該基板とアクリル樹脂などの樹脂板とでセルを作成し、これに該アクリルアミド溶液を注入するといった方法を用いることができる。

アクリルアミドの重合は、従来行われている方法と同様に、過硫酸アンモニウムのようなラジカル発生剤やリポフラビンのような光ラジカル発生剤などによつて開始され、通常は室温で行われる。

このようにして製造した紫膜含有ポリアクリルアミドゲルは、カップリング剤により強固に基板表面に結合しているため、該基板をそのまま水洗して未重合モノマーなどの低分子物質を除去し、次いで乾燥することにより、該基板上に紫膜含有ポリアクリルアミドゲルの薄膜層を形成させることができる。

このような方法によつて基板上に形成された紫膜含有ポリアクリルアミドゲルの薄膜層は透明な紫色を示し、均質性も良好であり、これに、例えばアルゴンイオンレーザーやヘリウムイオンレーザーなどのレーザー光を照射すると、紫膜中の色

面処理されたガラス基板を、0.5mm厚のスペーサーを介してアクリル樹脂板に装層してゲル作製のセルを構成し、これに、前記紫膜8μmを含有するアクリルアミドモノマー液(アクリルアミドモノマー7.5重量%、0.05モル酢酸緩衝液pH5.5)1.2mlを注入し、通常の方法により室温で重合させた。

重合開始して約30分後に、重合が完了したのを確認してから、セルを分解してガラス基板を取り出し、次いで蒸留水で浸せき洗浄して、未重合モノマーなどの低分子物質を除いたのち、乾燥器中で乾燥脱水することにより、ガラス基板上に紫膜含有ポリアクリルアミドゲルの薄膜層を形成することができた。

このようにして形成された紫膜含有薄膜層は透明な紫色を呈し、均質性も良好であり、これに、適当なレンズ系により100mWのアルゴンイオンレーザーを用い、レーザー光を照射したところ、照射部位のみが紫色から黄色に変化した。レーザー光の照射時間は2ミリ秒、照射部位の大きさは、

紫タンパク質バクテリオロドプシンのタンパク質が熱変性を起こし、照射部位のみが紫色から黄色に変化する。

このようにして、紫膜含有薄膜層上に記録したレーザー照射スポットは、通常の環境下では長時間安定である。

実施例

次に実施例によつて本発明をさらに詳細に説明する。

例

好塩菌より紫膜を、「プレパラティブ・バイオケミストリー(Preparative Biochem.)」第5巻、第161~171ページ(1975年)に記載されている方法に従つて単離した。

一万、シラン系カップリング剤のγ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン2.0重量%を含有するエタノール溶液中に、50×50×1mmのガラス基板を浸せきし、風乾したのち、乾燥器中で50℃、10分間加熱乾燥した。

次に、このようにしてカップリング剤により表

面微鏡観察によると約20μm径であつた。

このようにして、紫膜含有薄膜層上に記録したレーザー照射スポットは、通常の環境下では長時間安定であつた。

発明の効果

本発明方法によると、ガラスなどの基板上に、優れた均質性を有する紫膜含有薄膜層を極めて容易に形成させることができ、この薄膜層はレーザー光などの照射により、微小部位の色変化を起こすことが可能で、光応答機能を有するバイオ素子として、記録材料や光センサーなどへの応用が期待できる。

特許出願人 工業技術院長 等々力 達

指定代理人 工業技術院繊維高分子材料研究所長
岡 太